

Mineralogia da fracção argilosa da Formação de Vale Álvaro (Bragança, NE Portugal)

D. Insua Pereira & J. B. Brilha

Centro de Ciências do Ambiente/CT; insuad@det.uminho.pt; jbrilha@det.uminho.pt
Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho, 4710-057 Braga.

RESUMO

Palavras-chave: esmectite; montmorilonite; paligorskite; clorite; interestratificados clorite-esmectite; serpentina; carbonatos; rochas máficas e ultramáficas; Bragança.

A Formação de Vale Álvaro ocorre em Bragança e nas proximidades de Macedo de Cavaleiros (Trás-os-Montes oriental), tendo sido anteriormente sugerida uma idade paleogénica. É particularmente notada a ocorrência desta unidade sobre os maciços de rochas máficas e ultramáficas de Bragança e Morais. O conjunto de dados existentes, em particular as estruturas e organização sedimentar e o confinamento da alimentação, sugerem uma sucessão de derrames do tipo *debris-flow* em relação com leques aluviais, a cada um dos quais se sucedem, em geral, condições de sedimentação calma. A mineralogia da fracção argilosa desta unidade é distinta da observada nas restantes unidades cenozóicas que ocorrem em Trás-os-Montes oriental.

Este estudo envolveu a utilização de difracção de RX sobre minerais de argila concentrados por ultracentrifugação, procedimentos de decomposição de difractogramas, observações por microscopia óptica e observações e microanálises em microscopia electrónica de varrimento.

Os principais resultados obtidos podem sintetizar-se da seguinte forma: ocorrência de montmorilonite rica em Fe dominante sobre a paligorskite, clorite, interestratificados clorite-esmectite, serpentina, talco e anfíbola; existência de esmectites com espaçamentos distintos, no intervalo compreendido entre 12.4 e 15 Å, expansivas para 17 Å; ocorrência de clastos de serpentina (lizardite), alterando nos bordos para clorite e interestratificados clorite-esmectite.

Conclui-se que a composição dos sedimentos resulta de: a) clastos grosseiros com origem em rochas máficas e ultramáficas com evidências de meteorização pós-deposicional (*coating* de clorite e esmectite); b) material argiloso com contribuição de (i) clorite, esmectite e interestratificados clorite-esmectite herdados; (ii) cristalização autigénica de montmorilonite rica em Fe (devido à disponibilidade de Fe³⁺ nas soluções que sucedem os eventos de meteorização); (iii) paligorskite autigénica associada ao cimento carbonatado.

ABSTRACT

Key-words: smectite; montmorillonite; paligorskite; chlorite; chlorite-smectite mixed-layers; serpentine; carbonates; mafic and ultramafic rocks; Bragança.

The studied materials were sampled from several conglomerate and carbonate sandstone units, overlapped for 23 meters. This formation represents a debris flow dominated alluvial fan, alternating with quiet sedimentary conditions. These deposits of probably Paleogene age were placed upon mafic and ultramafic rocks that are the exclusive source of sediments.

Optical and SEM identification, microanalysis and XRD studies (with decomposition procedures) of clay fractions obtained after high-speed centrifugation were performed in order to characterise the clay minerals content.

The results of the analytical program allowed the establishment of the following remarks: a) Fe-rich montmorillonite dominance over paligorskite, chlorite, chlorite-smectite mixed-layers, serpentine and talc; b) smectites in the 12.4 - 15 Å range, expanding to about 17 Å after EG treatment; c) serpentine and talc as secondary minerals in the interior of altered clasts; d) chlorite and chlorite-smectite mixed-layer compositions in the borders of the clasts and in the cement;

The composition of sediments results from coarse clasts eroded from mafic and ultramafic rocks and clayey material. Clasts show evidences of post-depositional weathering (coatings of chlorite and smectite). Clayey material has the contributions of: i) inherited chlorite, smectite and chlorite-smectite mixed-layers; ii) authigenic crystallisation of Fe-montmorillonite (due to availability of Fe^{3+} in the crystallising solutions following previous weathering events); iii) authigenic paligorskite associated to a carbonate cement.

INTRODUÇÃO

A mineralogia da fracção argilosa constitui um aspecto importante na identificação da Formação de Vale Álvaro (Pereira, 1997; 1998; 1999), pois é claramente distinta das associações mineralógicas identificadas nas restantes unidades cenozóicas regionais. A particularidade desta formação advém essencialmente da restrita alimentação em rochas máficas e ultramáficas dos Maciços de Bragança e de Morais. Em trabalhos de carácter mais geral, foram referidas as principais características da Formação de Vale Álvaro e em particular da associação mineralógica da fracção argilosa, com destaque para o predomínio de esmectites e de paligorskite, a presença de interestratificados e a ausência de ilite, relacionada com a exclusiva relação com rochas máficas e ultramáficas (Pereira, 1997; 1998; 1999). As restantes unidades cenozóicas definidas em Trás-os-Montes são caracterizadas por associações do tipo esmectite+caulinite+ilite ou caulinite+ilite.

Em face das particularidades da associação mineralógica da fracção $<2\mu\text{m}$ e de outras características da Formação de Vale Álvaro, como a carbonatação que a afecta, considerou-se particularmente interessante realizar uma identificação mais precisa desta mineralogia. Foi assim possível obter dados mais detalhados acerca da composição das esmectites e tipo de interestratificados presentes, bem como entender um pouco melhor a sua origem e evolução. O trabalho foi desenvolvido com recurso à aplicação de metodologias de decomposição de difractogramas de raios X, microscopia óptica e microscopia electrónica de varrimento e respectiva microanálise química.

ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A Formação de Vale Álvaro ocorre em Bragança e nas proximidades de Macedo de Cavaleiros (Trás-os-Montes oriental, NE de Portugal), tendo sido observada ao longo de 23 metros de espessura. O afloramento de Bragança é constituído na base por um nível calcário a que se sucede o empilhamento de várias sequências básicas positivas, com conglomerados grosseiros, em geral do tipo clasto-suportados e, por vezes, com estratificação planar incipiente, aos quais se sobrepõem arenitos carbonatados ou margas de cor vermelha. Os clastos são quase exclusivamente de rochas máficas e ultramáficas. Na fracção arenosa assinala-se ainda a presença abundante de hornblenda e de granadas e a ocorrência muito reduzida de quartzo e feldspatos. A mineralogia das argilas, posteriormente referida com maior detalhe, é dominada pela associação esmectite dioctaédrica + paligorskite. A fracção detrítica está afectada por uma cimentação

ferruginosa à qual se sobrepõe uma carbonatação, reconhecendo-se que esta afecta cada uma das sequências de sedimentação. As diversas sequências estão, em geral, limitadas por descontinuidades planas. Esta unidade foi anteriormente apontada como de idade provavelmente paleogénica (Pereira, 1997; 1998; 1999).

A Formação de Vale Álvaro tem a particularidade de ocorrer sobre os Maciços de Bragança e de Morais, conhecidas estruturas alóctones de Trás-os-Montes oriental, com abundantes rochas máficas e ultramáficas (Pereira, 1997; 1998; 1999). Na região de Bragança, a Formação de Vale Álvaro assenta sobre granulitos máficos blastomiloníticos do Complexo Alóctone Superior (Proterozóico-Câmbrico) (Ribeiro, 1974; Pereira, em publicação). A sua alimentação está limitada a estas rochas, bem como a peridotitos e serpentinitos aflorantes nas suas proximidades. Esta clara limitação das fontes alimentadoras a rochas máficas e ultramáficas do Maciço de Bragança, deve-se ao facto de a Formação de Vale Álvaro ter origem num modelo de leque aluvial. A deposição dos sedimentos efectuou-se no bloco abatido de um graben formado no contexto do acidente tectónico Bragança-Vilarica-Manteigas, de orientação NNE-SSW. O extremo confinamento dos derrames sedimentares e o carácter endorreico desta depressão, favoreceram a precipitação de carbonatos num domínio de características proximais, onde são dominantes litofácies conglomeráticas grosseiras do tipo *debris-flow* (Pereira, 1997; 1998; 1999). A Formação de Vale Álvaro sucede a Formação de Bragança (Miocénico final-Zancleano ?), sendo a descontinuidade particularmente evidente na região de Limãos (Macedo de Cavaleiros), onde às fácies carbonatadas do topo da primeira se sobrepõem as fácies siliciclásticas de um modelo fluvial entrançado da formação neogénica (Pereira, 1997).

METODOLOGIAS

Colheram-se 9 amostras, obtidas em 5 níveis com características granulométricas distintas, representativas de níveis conglomeráticos, arenosos e margosos.

Inicialmente efectuou-se a caracterização mineralógica da fracção $<2\mu\text{m}$ das várias amostras, utilizando difractogramas orientados e posteriormente sujeitos a saturação com etileno-glicol e aquecimento a 490°C . Foram ainda efectuados difractogramas do cimento e de porções alteradas de clastos.

A interpretação dos difractogramas da fracção $<2\mu\text{m}$ conduziu à selecção de amostras que evidenciaram possuir determinadas fases minerais. No sentido de obter uma maior concentração dessas fases, obtiveram-se destas amostras, por ultracentrifugação, 3 fracções

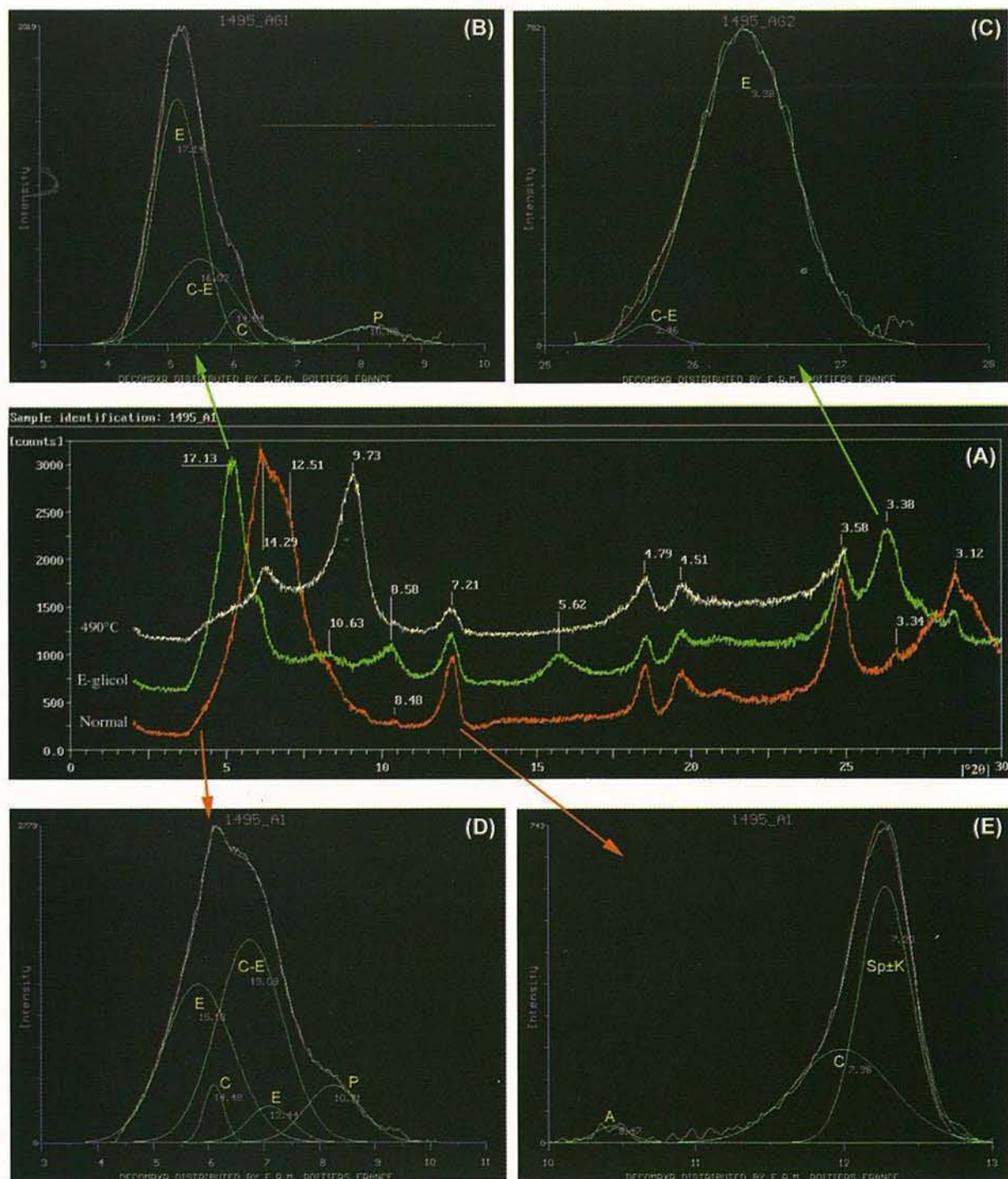


Fig. 1 – Diffractogramas de RX obtidos na fracção 2-0.2 μ m e respectiva decomposição em vários intervalos angulares. A – Diffractogramas de 2 a 30 $^{\circ}2\theta$ em amostra orientada e posteriormente saturada por etileno-glicol e aquecida a 490°C. B – Decomposição do diffractograma glicolado, efectuada entre 3 e 10 $^{\circ}2\theta$, evidenciando as reflexões da esmectite (E), da clorite-esmectite (C-E), da clorite (C) e da paligorskite (P). C – Decomposição do diffractograma glicolado, efectuada entre 25 e 28 $^{\circ}2\theta$, de onde resultam as reflexões da esmectite e da clorite-esmectite. D – Decomposição do diffractograma orientado, efectuada entre 3 e 11 $^{\circ}2\theta$, evidenciando as reflexões da clorite-esmectite, de uma esmectite a 15.18Å e outra a 12.44Å, da clorite e da paligorskite. E – Decomposição do diffractograma orientado, efectuada entre 10 e 13 $^{\circ}2\theta$, mostrando a mistura de serpentina e caulinite (Sp±K), clorite e anfíbola (A).

granulométricas: 2-0.2, 0.2-0.1 e <0.1 μm . Em cada uma destas fracções executaram-se difractogramas de amostra orientada, tratada com etileno-glicol e aquecida a 490°C. Sobre cada um destes difractogramas utilizou-se o procedimento de decomposição de espectros de raios X (Lanson, 1993, 1997), com o objectivo de identificar cada uma das fases minerais presentes e, em especial, os interestratificados. Esta metodologia permite individualizar as reflexões que, ao se encontrarem sobrepostas no mesmo intervalo angular, podem dar origem a reflexões assimétricas, resultantes do somatório das reflexões individuais típicas de cada uma das fases minerais presentes na amostra. A observação de lâminas polidas permitiu identificar aspectos da mineralogia e da petrografia, bem como do estado e sentido da alteração dos clastos. Seleccionaram-se pontos para observação em microscopia electrónica de varrimento (MEV) e para microanálise, tendo sido também observados e analisados concentrados da fracção <0.1 μm , bem como esquirolas das amostras.

RESULTADOS

As análises de difracção de raios X evidenciaram:

- Um largo predomínio de esmectite sobre a paligorskite, a clorite e interestratificados clorite-esmectite (Fig. 1);
- A ocorrência ocasional de anfíbola, serpentina (lizardite), talco e caulinite;
- O carácter dioctaédrico da esmectite evidenciado pelas reflexões (060) (Fig. 2);
- A presença de esmectites com espaçamentos distintos, no intervalo compreendido entre 12.4 e 15Å, expansíveis para 17Å (ou muito próximo) (Fig. 1);
- A concentração de esmectites na fracção < 0.1 μm .

A decomposição dos difractogramas revelou-se essencial na identificação das reflexões da clorite e do interestratificado clorite-esmectite (Fig. 1). As principais reflexões destes minerais ocorrem em intervalos angulares próximos das esmectites, pelo que são, em geral, de difícil identificação sem o auxílio desta metodologia.

A DRX efectuada sobre o cimento evidenciou a presença de larga percentagem de carbonatos, nomeadamente calcite, dolomite e provavelmente ankerite. A observação óptica permite registar a presença de um cimento carbonatado, argiloso e ferruginoso e de duas gerações de carbonatos (Fig. 3).

As observações petrográficas e a DRX sobre fragmentos de clastos, permitiram observar a presença de clorite, interestratificados clorite-esmectite e esmectite, quer preenchendo fracturas quer na bordadura de alteração (Fig. 3). Em microscopia electrónica de varrimento confirmou-se a presença de um *coating* com clorite e interestratificados clorite-esmectite a desenvolver-se sobre os clastos. No seu interior ambas as observações registam a presença de serpentina e de talco (Fig. 3).

Em amostras em que se obteve a concentração de esmectite na fracção < 0.1 μm , a microanálise por MEV revelou tratar-se de uma montmorilonite rica em Fe (Fig. 4). Aliás, a composição química das fases minerais analisadas está de acordo com os resultados obtidos por difracção de raios X, validando ambos os resultados.

INTERPRETAÇÃO

A associação mineralógica observada em cada uma das situações descritas, em conjugação com os resultados das análises químicas (Fig. 4), possibilita a formulação das seguintes interpretações:

- A presença de serpentina e talco, identificados ocasionalmente na fracção < 2 μm , pode ser justificada como um registo da mineralogia primária das rochas mãe (embora possam ter resultado de fenómenos de alteração hidrotermal/meteórica), sendo frequente a observação de clastos destes minerais;
- A ocorrência de montmorilonite rica em ferro resulta de uma cristalização autigénica nos sedimentos, numa fase posterior à meteorização. Esta terá providenciado a existência de iões de Fe^{3+} em solução, permitindo assim a cristalização desta esmectite dioctaédrica, tal como foi verificado em análises de DRX. Apesar da reduzida solubilidade do Fe^{3+} , a cristalização desta montmorilonite terá ocorrido devido ao carácter local e pouco móvel das soluções geradoras.

CONCLUSÕES

A combinação de técnicas analíticas complementares é da máxima importância na caracterização de sedimentos e de rochas sedimentares. A utilização de técnicas de decomposição de raios X revelou-se essencial na identificação pormenorizada dos minerais de argila presentes nestes sedimentos.

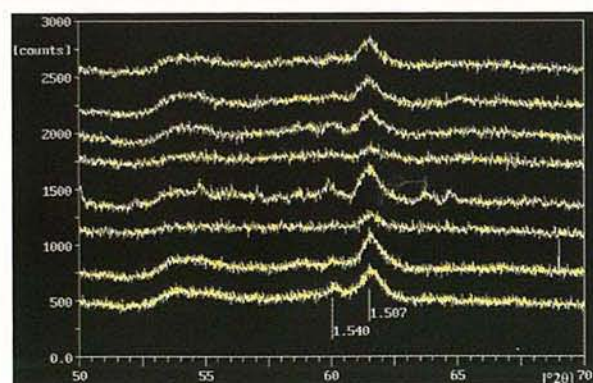


Fig. 2 – Reflexões (060) de amostras com maior concentração de esmectites. Salienta-se o predomínio da reflexão a 1.507Å, típica de minerais dioctaédricos.

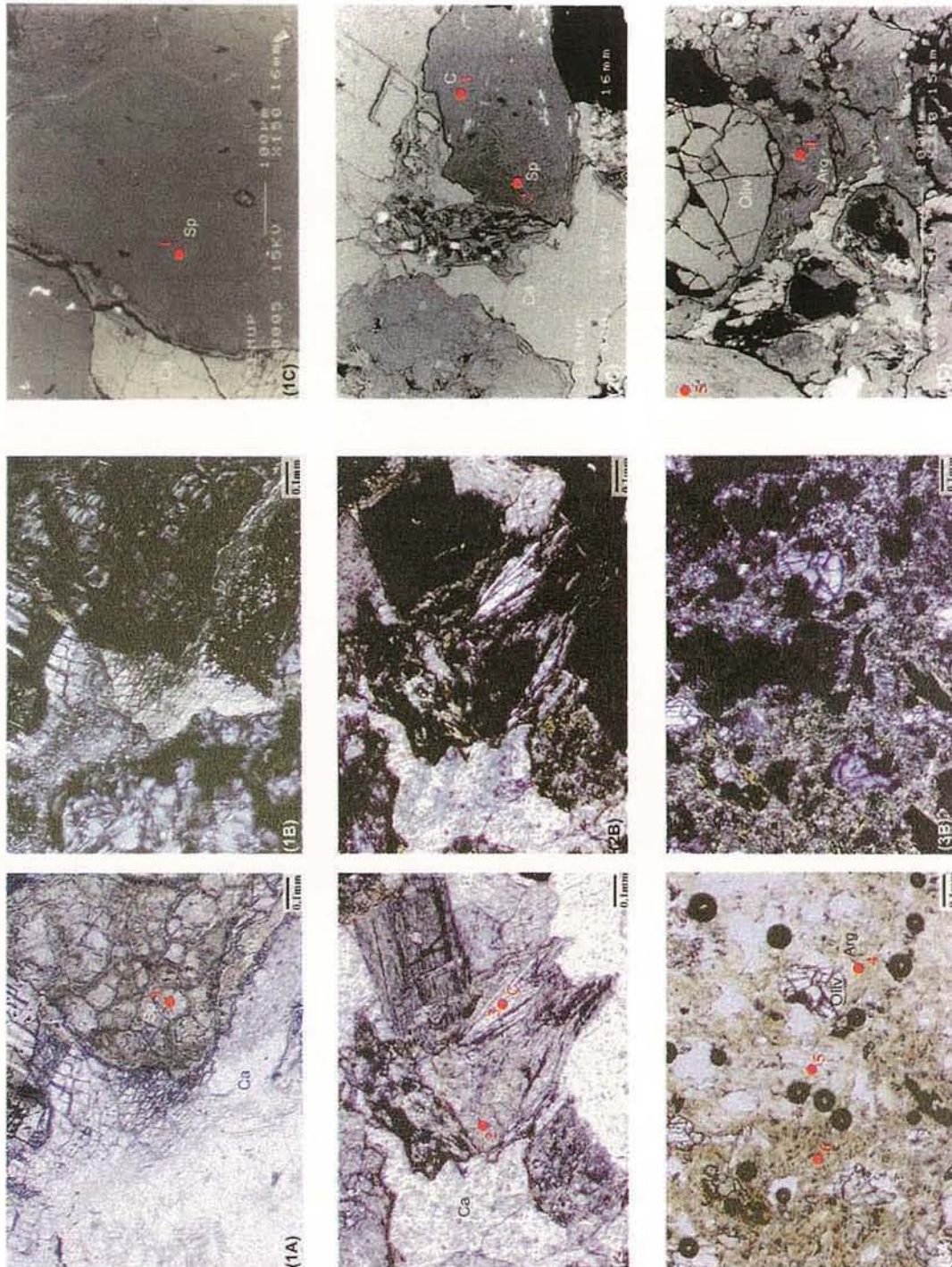


Fig. 3 – Aspectos petrográficos observados em três amostras (1-3) em microscópio óptico, com nicóis paralelos (A), nicóis cruzados (B) e em microscópio electrónico de varimento (C). Os pontos assinalados a vermelho correspondem a locais de microanálise. Amostra 1: clastos de serpentina com alteração argilosa no bordo e um cimento carbonatado. Amostra 2: Clastos de serpentina alterando para clorite e argilas no contacto entre os clastos e o cimento carbonatado. Amostra 3: Clastos de olivina envolvidos por cimento carbonatado, argiloso e ferruginoso. Arg: minerais de argila; C: clorite; Ca: carbonatos; Oliv: olivina; Sp: serpentina.

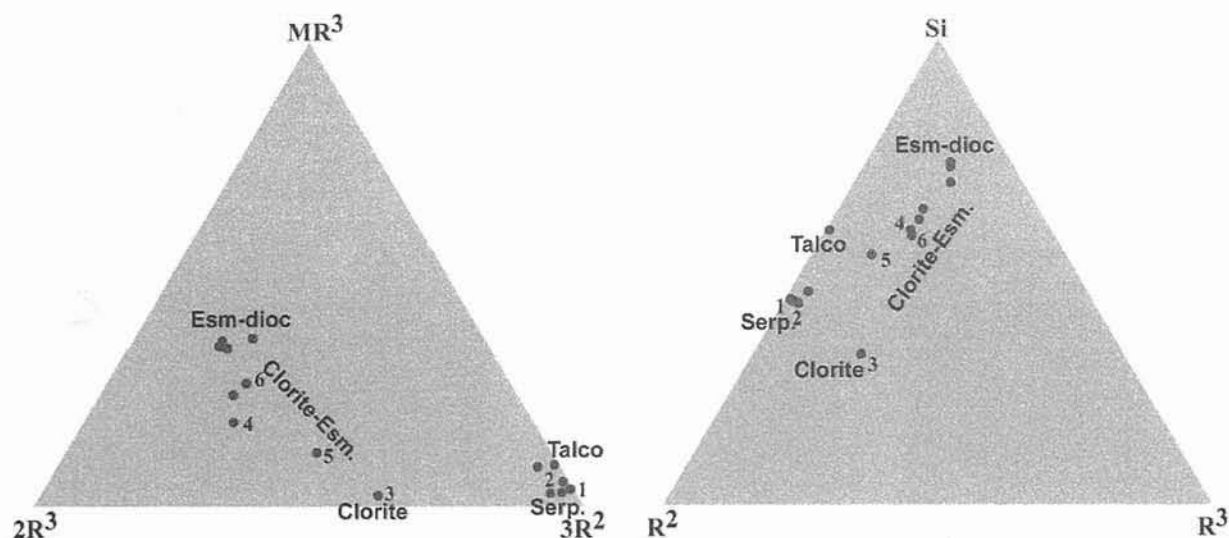


Fig. 4 – Representação das microanálises efectuadas em microscopia electrónica de varrimento nos sistemas MR^3 - $2R^3$ - $3R^2$ e Si - R^2 - R^3 (Velde & Meunier, 1987). Os números assinalados correspondem aos pontos de análise representados na figura 3. Evidencia-se o predomínio do carácter dioctaédrico dos minerais de argila, facto também comprovado pelas reflexões (060) da figura 2. Esm-dioc: esmectite dioctaédrica; Clorite-Esm: interestratificados clorite-esmectite; Serp: serpentina.

Os resultados obtidos permitem concluir que a fracção argilosa da Formação de Vale Álvaro tem origens diversas. Uma parte dos minerais de argila resulta da meteorização pós-deposicional de clastos de rochas máficas e ultramáficas, aspecto traduzido pela existência de um *coating* de clorite e esmectite. Uma outra parte da clorite, da esmectite e dos interestratificados clorite-esmectite é herdada e resulta de processos de meteorização em solos, semelhantes aos que se observam nos sedimentos. Existe também uma cristalização autigénica de montmorilonite rica em Fe, devido à disponibilidade de Fe^{3+} nas soluções que sucedem aos eventos de meteorização. As observações

agora efectuadas, em conjunto com dados obtidos anteriormente, permitem também indicar o carácter autigénico da paligorskite e a sua associação ao cimento carbonatado.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Ciências do Ambiente/Ciências da Terra da Universidade do Minho, com financiamento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

BIBLIOGRAFIA

- Lanson, B. (1993) - DECOMPXR, X-ray decomposition program. ERM (Sarl), Poitiers, France.
- Lanson, B. (1997) - Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. *Clays Clay Miner.* 45(2), 132-146.
- Pereira, D. Insua (1997) - *Sedimentologia e Estratigrafia do Cenozóico de Trás-os-Montes oriental (NE Portugal)*. Tese de doutoramento, Universidade do Minho: 341 p.
- Pereira, D. Insua (1998) - Enquadramento estratigráfico do Cenozóico de Trás-os-Montes oriental. *Comunicações do I.G.M.*, Lisboa, 84, (1), A126-A129.
- Pereira, D. Insua (1999) - Terciário de Trás-os-Montes oriental: evolução geomorfológica e sedimentar. *Comunicações do I.G.M.*, Lisboa, 86, 213-226.
- Pereira, E. (em publicação) - Carta geológica de Portugal, escala 1/200000, folha 2. Instituto Geológico e Mineiro, Alfragide.
- Ribeiro, A. (1974) - Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes oriental. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, 24 (N.Série).
- Velde, B. & Meunier, A. (1987) - Petrologic phase equilibria in natural clay systems. In: *Chemistry of clay and clay minerals*, Edt. by A.C.D. Newman, Monograph n°6, Mineralogical Society, London, 423-458.